

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEI
Internationales F
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTL
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DE



WO 9605163A1

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 53/08, 51/15		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/05163
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	22. Februar 1996 (22.02.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03137 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 1995 (08.08.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 28 566.3 12. August 1994 (12.08.94) DE 195 20 257.0 2. Juni 1995 (02.06.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D- 65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FREUND, Hans-Joachim [DE/DE]; Blankensteiner Strasse 282, D-44797 Bochum (DE). WAMBACH, Jörg [DE/DE]; Flataustrasse 25, D- 90411 Nürnberg (DE). SEIFERTH, Oliver [DE/DE]; Mark- strasse 105, D-44801 Bochum (DE). DILLMANN, Bernd [DE/DE]; Weitmarer Strasse 29, D-44795 Bochum (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NZ, PT, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING ACETIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ESSIGSÄURE

(57) Abstract

The invention calls for acetic acid to be manufactured by reacting methane with carbon dioxide at temperatures of 100 to 600 °C and pressures of 0.1 to 20 MPa in the presence of catalysts containing one or more metals from group VIA, VIIA, or VIIIA of the periodic table of the elements.

(57) Zusammenfassung

Zur Herstellung von Essigsäure setzt man Methan mit Kohlendioxid bei Temperaturen von 100 bis 600 °C und Drücken von 0,1 bis 20 MPa in Gegenwart von Katalysatoren um, die ein Metall oder mehrere Metalle der Gruppen VIA, VIIA und VIIIA des Periodensystems der Elemente enthalten.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Essigsäure

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch katalytische Umsetzung von Kohlendioxid und Methan.

- 5 Essigsäure gehört zu den wichtigen organischen Grundchemikalien und wird in der chemischen Industrie umfangreich angewendet. Der größte Anteil industriell genutzter Essigsäure dient zur Herstellung von Polymeren. Erhebliche Mengen werden auch unmittelbar oder nach Veresterung mit Alko-
- 10 holen als Lösungsmittel eingesetzt. Weiterhin ist Essigsäure für viele technisch genutzte Reaktionen Ausgangsstoff oder Zwischenprodukt.

- Zur Herstellung von Essigsäure sind mehrere industriell ausgeübte Prozesse entwickelt worden. Ein bewährtes Verfahren
- 15 ren ist die Carbonylierung von Methanol, d.h. die Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid. Die Reaktion erfolgt in Gegenwart von Katalysatoren auf Basis von Kobalt und Jod bei Drücken von 60 bis 80 MPa und Temperaturen zwischen 200 und 300°C. Eine Variante dieses Verfahrens arbeitet mit
- 20 Jod/Rhodium-Katalysatoren und erfordert Drücke von lediglich 2 bis 4 MPa und Temperaturen bis etwa 200°C.

- Eine andere Arbeitsweise zur Gewinnung von Essigsäure ist die Oxidation aliphatischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere von n-Butan in flüssiger Phase. Als Oxidationsmittel
- 25 dient Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft. Die Umsetzung läuft bei Temperaturen von 150 bis 200°C und

Drücken zwischen 3 und 8 MPa ab. Welche Drücke und Temperaturen im Einzelfall angewandt werden, wird insbesondere durch die Art des eingesetzten Kohlenwasserstoffes bestimmt. Die Reaktion kann mit oder ohne Katalysatoren
5 durchgeführt werden.

Neben der Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist auch die Oxidation von Acetaldehyd ein bewährter Weg zur Herstellung von Essigsäuren. Oxidationsmittel ist wiederum Luft, der Sauerstoff zugesetzt werden kann. Die Reaktion verläuft
10 über Peressigsäure als Zwischenstufe bei Temperaturen von 50 bis 100°C und Drücken von 0,2 bis 10 MPa.

Die bekannten Verfahren erfordern den Einsatz eigens hergestellter Ausgangsstoffe wie Methanol und Acetaldehyd oder sie arbeiten nur wenig selektiv mit der Folge, daß sich der
15 Synthese aufwendige Trennschritte anschließen müssen.

Es bestand daher die Aufgabe, einen möglichst selektiven Prozeß bereitzustellen, der, von kostengünstigen Rohstoffen ausgehend, zu Essigsäure führt.

Die vorstehend beschriebene Aufgabe wird gelöst durch ein
20 Verfahren zur Herstellung von Essigsäure. Es besteht in der Umsetzung von Kohlendioxid und Methan bei Temperaturen von 100 bis 600°C und Drücken von 0,1 bis 20 MPa in Gegenwart von Katalysatoren, die ein Metall oder mehrere Metalle der Gruppen VIA, VIIA und VIIIA des Periodensystems der
25 Elemente enthalten.

Kohlendioxid ist als Ausgangsstoff für die Herstellung von Essigsäure bisher kaum beschrieben worden. Bekannte Untersuchungen betreffen die Umsetzung von Kohlendioxid mit Was-

serstoff in Gegenwart von Katalysatoren. Sie führt zu einem komplex zusammengesetztem Reaktionsgemisch, in dem auch Essigsäure enthalten ist. Die Umsetzung von Kohlendioxid mit Methan wurde bisher nur unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen durchgeführt und ergibt ebenfalls ein Gemisch unterschiedlicher sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, darunter Essigsäure. Für die technische Nutzung ist ein solcher Reaktionsweg jedoch nicht geeignet.

Das neue Verfahren ermöglicht es, Essigsäure unter technischen Bedingungen zu gewinnen, die bei chemischen Synthesen üblich sind. Die Ausgangsstoffe stehen in großer Menge zur Verfügung, Kohlendioxid als Nebenprodukt technischer Prozesse, Methan z.B. in Form von Erdgas oder als Nebenprodukt der Erdölaufarbeitung in Raffinerien.

Kohlendioxid wird in der handelsüblichen Form mit einem Gehalt von mindestens 99,7 %, bevorzugt mindestens 99,9 % CO_2 eingesetzt. Als Verunreinigungen enthält es im wesentlichen die Bestandteile der Luft, nämlich Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Auch das Methan wird in einer Reinheit von mindestens 99,5 % verwendet. Gegebenenfalls sind zuvor Katalysatorgifte, insbesondere Schwefelverbindungen, nach bekannten Verfahren zu entfernen. Die Umsetzung der Ausgangsstoffe kann im Molverhältnis 1 : 1 erfolgen, jedoch stört der Überschuß einer der Reaktionskomponenten nicht. Bevorzugt wählt man Molverhältnisse von 1 : 1,1 bis 1 : 1,5

Als Katalysatoren finden die Metalle der Gruppen VIA, VIIA und VIIIA des Periodensystems der Elemente (nach IUPAC) - im folgenden auch als katalytisch aktive Metalle bezeichnet - in elementarer Form oder als Verbindungen Anwendung. Unter den genannten Metallen bevorzugt sind Chrom, Rhenium,

Eisen, Nickel, Rhodium, Ruthenium und Palladium und besonders geeignet Chrom, Nickel und Rhodium. Die katalytisch aktiven Metalle oder Metallverbindungen werden allein oder auch als Mischung, die aus zwei oder mehr Metallen oder
5 Metallverbindungen bestehen, eingesetzt.

Neben den katalytisch aktiven Metallen enthalten die Katalysatoren weiterhin Trägerstoffe. Geeignet sind Aluminiumoxid, wie α - oder γ - Al_2O_3 , Hydroxide des Aluminiums, wie Böhmit, Silicumdioxid und Hydrate des Silicumdioxids in
10 ihren verschiedenen Erscheinungsformen, wie gefällte Kieselsäure oder Kieselgur. Bewährt haben sich ferner Aluminiumsilikate und Zirkondioxid. Bevorzugt als Träger werden γ - Al_2O_3 und Silicumdioxid.

Die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren wird in vielen
15 Fällen durch Zusatz von Aktivatoren verbessert. Mit Erfolg finden Alkali-, Erdalkali- und Lanthanverbindungen, insbesondere die Hydroxide und Oxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Anthranoxid Anwendung.

Die Zusammensetzung der Katalysatoren kann sowohl hinsichtlich Art als auch Anteil der Komponenten in weiten Bereichen variiert werden. Bewährt haben sich Katalysatoren, die, jeweils bezogen auf die Katalysatormasse, 3 bis 20 Gew.-% katalytisch aktive Metalle und 80 bis 95 Gew.-%
20 Trägerstoffe enthalten. Der Anteil der Aktivatoren beträgt ebenfalls, bezogen auf die Katalysatormasse, 1 bis 10 Gew.-%. Vorzugsweise enthalten die Katalysatoren 5 bis 12 Gew.-% aktive Metalle, 85 bis 90 Gew.-% Trägermaterial und 2 bis 3 Gew.-% Aktivatoren.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, heterogenen Katalysatoren werden nach den für diese Stoffklasse bekannten Verfahren, insbesondere durch Fällen der Komponenten oder durch Tränken von Trägerstoffen hergestellt. Fällungskatalysatoren

5 erhält man durch gemeinsame Abscheidung der Komponenten, zu denen auch Vorstufen des Trägermaterials gehören können, aus ihren Lösungen mit geeigneten Fällungsreagenzien, wie alkalisch reagierenden Verbindungen, z.B. den Alkalicarbonaten oder den Hydroxiden der Alkali- und der Erdalkalimetalle. Statt die Trägersubstanz gemeinsam mit den übrigen

10 Katalysatorbestandteilen auszufällen, kann man sie auch als nichtlöslichen Feststoff in der Lösung der Metallverbindungen suspendieren und die Ausfällung der gelösten Komponenten in ihrer Gegenwart vornehmen. Das Katalysatorvorprodukt

15 wird vom Lösungs- bzw. Suspensionsmittel abgetrennt, getrocknet, geformt und aktiviert. Tränkungsverfahren eignen sich insbesondere zur Herstellung von Katalysatoren für das neue Verfahren, in denen der Anteil der aktiven Metalle, verglichen mit dem Anteil des Trägermaterials, gering ist.

20 Die übliche Arbeitsweise besteht darin, das Trägermaterial mit einer Lösung des aktiven Metalls oder der aktiven Metalle zu behandeln. Die Tränkung des Trägers kann in einer Stufe oder in mehreren Stufen erfolgen. Bei mehrstufiger Einwirkung der Metallsalzlösungen auf den Träger kann man

25 in den einzelnen Stufen Lösungen unterschiedlicher Konzentration und/oder Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung anwenden, also z.B. zur Herstellung von Katalysatoren, die mehrere aktive Metalle enthalten, die Komponenten nacheinander auf den Träger aufbringen. Zwischen den einzelnen

30 Tränkungsstufen können noch zusätzliche Reaktionsschritte vorgesehen werden, z.B. können die aktiven Metalle auf dem Träger individuell fixiert werden.

Vor der Umsetzung der Reaktanten muß der Katalysator in die aktive Form überführt werden. Hierzu wird er bei Temperaturen von 200°C bis 600°C mit Wasserstoff oder mit einem Wasserstoff und daneben Inerte enthaltenden Gasgemisch be-
5 handelt.

Die katalytische Umsetzung von Methan und Kohlendioxid erfolgt in Reaktoren herkömmlicher Bauart im Temperaturbereich von 100 bis 600°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 150 bis 300°C. Die Drücke liegen zwischen 0,1 und 20
10 MPa, bevorzugt wird der Druckbereich von 0,1 bis 5 MPa.

Bewährt hat es sich, die Reaktion in beheizten Rohrreaktoren an festangeordneten Katalysatoren vorzunehmen. Hierbei empfiehlt es sich, die Ausgangsstoffe lediglich zum Teil umzusetzen und das Restgas, nach Abtrennung der Produkte
15 und gegebenenfalls nach Ergänzung der Reaktanten, in die Reaktionszone zurückzuführen. Für die technische Durchführung der Reaktion völlig ausreichende Umsätze erhält man bei Einhaltung von Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 500 bis 5000 l Gas je l Katalysator und Stunde. Die unter die-
20 sen Bedingungen erzielbare Selektivität hinsichtlich Essigsäure beträgt zwischen 70 und 95 %, bezogen auf eingesetztes Methan.

Zu Abtrennung der Essigsäure wird das Reaktionsprodukt in bekannter Weise destilliert.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Essigsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlendioxid und Methan bei Temperaturen von 100 bis 600°C und Drücken von 0,1 bis 20 MPa in Gegenwart von Katalysatoren umsetzt, die ein Metall oder mehrere Metalle der Gruppen VIA, VIIA und VIIIA des Periodensystems der Elemente (katalytisch aktive Metalle) enthalten.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Chrom, Rhenium, Eisen, Nickel, Rhodium, Ruthenium oder Palladium allein oder als Mischung aus zwei oder mehreren dieser Metalle enthalten.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Chrom, Nickel und/oder Rhodium enthalten.
- 4.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Trägerstoffe enthalten.
- 5.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoffe Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Siliciumdioxid oder Hydrate des Siliciumdioxids verwendet werden.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoff γ -Al₂O₃ oder Siliciumdioxid verwendet wird.
- 7.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Aktivatoren enthalten.

- 8.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivatoren Alkali-, Erdalkali- oder Lanthanverbindungen verwendet werden.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
5 als Aktivatoren die Hydroxide oder Oxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium oder Lanthanoxid verwendet werden.
- 10.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren (bezogen auf
10 die Katalysatormasse) 3 bis 20 Gew.-% katalytisch aktive Metalle, 80 bis 95 Gew.-% Trägerstoffe sowie 1 bis 10 Gew.-% Aktivatoren enthalten.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren 5 bis 12 Gew.-% katalytisch aktive Metalle,
15 85 bis 90 Gew.-% Trägermaterial und 2 bis 3 Gew.-% Aktivatoren enthalten.
- 12.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Kohlendioxid und Methan 1 : 1,1 bis 1 : 1,5 beträgt.
- 20 13.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 150 bis 300°C erfolgt.
- 14.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Drücken von
25 0,1 bis 5 MPa erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 95/03137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C53/08 C07C51/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,226 248 (DREYFUS) 15 January 1925 see page 1, line 62 - line 66 see page 3, line 21 - line 76 see claims 1,2 ---	1-5, 12-14
X	FR,A,768 584 (DREYFUS) 8 August 1934 see page 1, line 48 - page 2, line 4 see page 2, line 73 - line 83 see claim 1 ---	1-5, 12-14
A	US,A,4 016 185 (WILKES) 5 April 1977 see claim 1 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1995

Date of mailing of the international search report

12.12.1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (- 31-70) 340-3016

Authorized officer

Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 95/03137

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CH,A,139 179 (CASALE-SACCHI ET AL.) 16 June 1930 see page 1, column 1 see claim 1 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 95/03137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-226248		NONE	
FR-A-768584	07-08-34	NONE	
US-A-4016185	05-04-77	NONE	
CH-A-139179		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenszeichen
PCT/EP 95/03137

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C53/08 C07C51/15		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,226 248 (DREYFUS) 15. Januar 1925 siehe Seite 1, Zeile 62 - Zeile 66 siehe Seite 3, Zeile 21 - Zeile 76 siehe Ansprüche 1,2 ---	1-5, 12-14
X	FR,A,768 584 (DREYFUS) 8. August 1934 siehe Seite 1, Zeile 48 - Seite 2, Zeile 4 siehe Seite 2, Zeile 73 - Zeile 83 siehe Anspruch 1 ---	1-5, 12-14
A	US,A,4 016 185 (WILKES) 5. April 1977 siehe Anspruch 1 --- -/--	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 30. November 1995		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 12.12.1995
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Klag, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktienzeichen

PCT/EP 95/03137

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CH,A,139 179 (CASALE-SACCHI ET AL.) 16. Juni 1930 siehe Seite 1, Spalte 1 siehe Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Lokales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-226248		KEINE	
FR-A-768584	07-08-34	KEINE	
US-A-4016185	05-04-77	KEINE	
CH-A-139179		KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.